

JP-A-2001-34889

Publication date: December 18, 2001

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-34889

(P2001-34889A)

(43) 公開日 平成13年12月18日 (2001.12.18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-ラ-ト* (参考)
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/00	C E S	C 0 8 J 5/00	C E S 4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/32		C 0 8 K 3/32	
5/053		5/053	
5/529		5/529	

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-171588(P2000-171588)

(22) 出願日 平成12年6月8日 (2000.6.8)

(71) 出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72) 発明者 宮嶋 浩一郎

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72) 発明者 小出 昌史

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性樹脂組成物およびその成形品

(57) 【要約】

【課題】 難燃性の高い樹脂組成物を得ること。

【解決手段】 細孔容積が0.10~2.0ml/gである多孔性物質と、燐含有難燃剤、難燃助剤および熱可塑性樹脂からなる樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】細孔容積が 0.10～2.0 ml/g である多孔性物質と、燐含有難燃剤、難燃助剤および熱可塑性樹脂からなることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【請求項 2】多孔性物質の細孔容積が 0.12～1.8 ml/g であることを特徴とする請求項 1 記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 3】燐含有難燃剤が燐酸アンモニウム、ピロ燐酸アンモニウム、ポリ燐酸アンモニウム、燐酸メラミン、亜燐酸メラミン、二亜燐酸ピベラジン、亜燐酸ピベラジン、亜燐酸グアナゾール、ピロ燐酸メラミンおよびピロ燐酸ピベラジンから選ばれる 1 種以上であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 4】難燃助剤がポリヒドロキシル化合物である請求項 1 乃至 3 いずれか記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 5】ポリヒドロキシル化合物がモノベンタエリスリトールである請求項 4 記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 6】燐含有難燃剤と難燃助剤の重量比が 1～7 の範囲である請求項 1 乃至 5 いずれか記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 7】燐含有難燃剤と難燃助剤の重量比が 2～4 の範囲である請求項 1 乃至 6 いずれか記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 8】多孔性物質が 0.25～10 重量%である請求項 1 乃至 7 いずれか記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 9】多孔性物質が 0.5～5 重量%である請求項 1 乃至 8 いずれか記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 10】燐含有難燃剤が 5～50 重量%である請求項 1 乃至 9 いずれか記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 11】熱可塑性樹脂がポリエチレン系樹脂である請求項 1 乃至 10 いずれか記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項 12】請求項 1 乃至 11 いずれか記載の難燃性樹脂組成物を用いた成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はハロゲン化合物を含む難燃性樹脂組成物、更にこれを用いてなる電線、自動車内装材、建材用フィルム、電気部品などの成形品に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、熱可塑性樹脂は、その優れた成形加工性、軽量性、耐久性、電気絶縁性などから幅広い分野で活用されている。しかし、金属に代表される無機材料と異なり有機材料であるため、本質的に燃えやすいという欠点を持っている。火災防止の観点から難燃性は必要不可欠であるため、各種の難燃剤を熱可塑性樹脂に配合した難燃性樹脂組成物が提示、公開されている。

【0003】熱可塑性樹脂への難燃性の付与としては、有機ハロゲン系化合物と三酸化アンチモンを配合し、両者の化学的、物理的相乗効果を利用する方法が一般的で

あった。しかし、有機ハロゲン系化合物を含む樹脂組成物は、燃焼時もしくは成形加工時または成形品が焼却処理される際に発生するハロゲン化水素ガス、あるいは有機ハロゲン系化合物の腐食性などが問題視されていた。また、ハロゲン系化合物を大量に添加することで機械的物性が低下するという欠点もあった。そこで、種々の問題を解決するために、ハロゲンを含まない化合物を用いることが提案されている。

【0004】代表的な提案としてカミノらの、ポリ燐酸アンモニウムと、ベンタエリトリトールとの混合物を用いる提案がある (Polym. Degrad. 7, 25～31, 1984 および 12, 203, 1985)。また、特開平 7-62142 号公報では前述の混合物に結晶性アルミノ珪酸塩を添加している。しかし、前者において、これらの混合物は樹脂に対する含有量を 30 重量%以上にすると、難燃性が満足のいくレベルに達せず、特にエチレンポリマーの難燃化が十分なものが得られなかったり、後者においても、依然エチレンポリマーの難燃化が十分なものが得られておらず、機械物性においても十分なものが得られていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、ハロゲンを含まない新規の難燃性樹脂組成物とその成型品を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の第 1 の発明は、細孔容積が 0.10～2.0 ml/g である多孔性物質と、燐含有難燃剤、難燃助剤および熱可塑性樹脂からなることを特徴とする難燃性樹脂組成物である。

【0007】第 2 の発明は、多孔性物質の細孔容積が 0.12～1.8 ml/g であることを特徴とする第 1 の発明に記載の難燃性樹脂組成物である。

【0008】第 3 の発明は、燐含有難燃剤が燐酸アンモニウム、ピロ燐酸アンモニウム、ポリ燐酸アンモニウム、燐酸メラミン、亜燐酸メラミン、二亜燐酸ピベラジン、亜燐酸ピベラジン、亜燐酸グアナゾール、ピロ燐酸メラミンおよびピロ燐酸ピベラジンから選ばれる 1 種以上であることを特徴とする第 1 又は第 2 の発明に記載の難燃性樹脂組成物である。

【0009】第 4 の発明は、難燃助剤がポリヒドロキシル化合物である第 1 乃至第 3 の発明いずれか記載の難燃性樹脂組成物である。

【0010】第 5 の発明は、ポリヒドロキシル化合物がモノベンタエリスリトールである第 4 の発明に記載の難燃性樹脂組成物である。

【0011】第 6 の発明は、燐含有難燃剤と難燃助剤の重量比が 1～7 の範囲である第 1 乃至第 5 の発明いずれか記載の難燃性樹脂組成物である。

【0012】第 7 の発明は、燐含有難燃剤と難燃助剤の重量比が 2～4 の範囲である第 1 乃至第 6 の発明いずれ

かに記載の難燃性樹脂組成物である。

【0013】第8の発明は、多孔性物質が0.25~10重量%である第1乃至第7の発明いずれか記載の難燃性樹脂組成物である。

【0014】第9の発明は多孔質物質が0.5~5重量%である第1乃至第8の発明いずれかに記載の難燃性樹脂組成物である。

【0015】第10の発明は燐含有難燃剤が5~50重量%である第1乃至第9の発明いずれか記載の難燃性樹脂組成物である。

【0016】第11の発明は、熱可塑性樹脂がポリエチレン系樹脂である第1乃至第10の発明いずれか記載の難燃性樹脂組成物である。

【0017】第12の発明は、第1乃至第11の発明いずれか記載の難燃性樹脂組成物を用いた成形品である。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明の難燃性樹脂組成物に用いられる多孔性物質とは、細孔容積が大きいものを意味しており、0.10~2.0ml/gの範囲である。更に好ましい細孔容積は0.12~1.8ml/gの範囲である。前記の細孔容積の範囲外にあると、難燃性が不十分となり、機械物性も十分なものが得られない。

【0019】前述の細孔容積の範囲を有していると難燃性に優れ、機械物性も高くなるかについては未だ明らかではないが、難燃性においては、多孔性物質が燃焼時の分解生成物の粘度を高めて液だれを防ぎ（ドリップ防止）、更に炭化層をより強化する効果を及ぼすことによって難燃性が向上すると推測される。また、機械物性においては、多孔性物質がポリマーを包含できるため、ポリマーとの界面接着性に優れ、引張り破壊強さ、引張り伸び等の機械物性を保持できると推測される。以上、本発明について説明をおこなったが、これらの説明に限定されるものではない。

【0020】多孔性物質は前記の細孔容積の範囲内にあれば、天然鉱物、合成化合物、またはこれらを表面処理したものであっても特に制約はない。例えば、シリカ、珪藻土、酸化チタン、アルミナ等に代表される酸化物、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等に代表される水酸化物、タルク、マイカ、クレー、ベントナイト、スメクタイト、バーミキュライト、ガラス繊維、ガラスビーズ等に代表される珪酸塩、アルミノ珪酸塩、ハイドロタルサイト、炭酸カルシウム等に代表される炭酸塩等が挙げられるが、特にシリカが好ましい。

【0021】また、多孔性物質は好ましくは0.1~90 μ m、特に好ましくは0.3~75 μ mの粉末のかたちで用いられる。この範囲外では難燃性が不十分であったり、機械物性が低下する。

【0022】更に、多孔性物質は通常大きな比表面積を有するのが好ましく、比表面積の範囲としては20~1

000m²/g、特に50~900m²/gのものが望ましい。尚、本発明における多孔性物質の細孔容積及び比表面積の値は、窒素BET法等の通常用いられる方法にて測定した。

【0023】本発明の難燃性樹脂組成物に用いられる燐含有難燃剤としては、燐酸エステル、赤燐等の燐含有化合物、燐及び窒素含有化合物等が挙げられるが、好ましくは燐酸アンモニウム、ピロ燐酸アンモニウム、ポリ燐酸アンモニウム、燐酸メラミン、亜燐酸メラミン、二亜燐酸ビベラジン、亜燐酸ビベラジン、亜燐酸グアナゾール、ピロ燐酸メラミンおよびピロ燐酸ビベラジンから選ばれるものがよく、これらの1種、又は2種以上を併用してもよい。また、必要に応じてこれらに表面処理を行ったものを用いてもよい。

【0024】本発明の難燃性樹脂組成物に用いられる難燃助剤にはポリヒドロキシル化合物が用いられることが好ましい。例えば、グルコース、マルトースおよびアラビノース等の糖類、アラビトール、エリスリトール、ソルビトール、イノシトール、トリメチロールプロパン、グリセロール、モノー、ジー及びトリペンタエリスリトール、エチレングリコール、プロピレングリコール等のポリヒドロキシルポリマー、アミドン、ポリエチレングリコール等のポリヒドロキシルアルコール及びエチレン・ビニルアルコールコポリマー等が挙げられる。これらの化合物の中でモノペンタエリスリトールが特に好ましい。これらは1種、又は2種以上の併用が可能である。

【0025】本発明の難燃性樹脂組成物に用いられる熱可塑性樹脂には、ポリオレフィン系樹脂、ABS樹脂（アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン）、AS樹脂（アクリロニトリル-スチレン）、HIPS（ハイインパクトポリスチレン）、ポリスチレン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリブタジエン、アクリルゴムなどが挙げられ、これらの混合物であっても良い。例えばポリオレフィン系樹脂には、エチレンのポリマーまたはコポリマー、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-メチルアクリレート共重合体、ポリケトン、エチレンと α -オレフィンの共重合体があり、他のコモノマーとして、不飽和酸エステル、不飽和酸無水物、芳香族化合物、アイオノマー（Ca、Mg、Znで全体または一部が塩となったエチレン/アクリルまたはメタクリル酸のコポリマー等）、ビニル化合物などがあり、具体的にはビニルアルコール、スチレン、ビニルエーテル、無水マレイン酸、一酸化炭素、N-ビニルカルバゾール、などが挙げられる。プロピレンのポリマーまたはコポリマーには、プロピレンのホモポリマー、エチレンとのランダムまたはブロックコポリマーなどがある。また、上記のポリマーお

よびコポリマーを化学的に反応、変性または架橋したものをを用いてもよく、単独または2種以上をブレンドして用いても良い。具体的にはEVAの酸化物、押出機内で動的加硫を用いて製造されたオレフィン系エラストマーなども含まれる。

【0026】これらの熱可塑性樹脂の中でもポリエチレン系樹脂が好適に用いられる。特にポリエチレン、直鎖状ポリエチレン、ポリプロピレン、EVAは機械的強度と難燃性のバランスが良く、各種の用途に適応できるため好ましい。ポリオレフィン系樹脂の少なくとも一部がこれらの樹脂のいずれかであることが好ましい。

【0027】本発明におけるアクリルゴムとは、エチレン-アクリル酸エステル共重合体あるいはそれらに架橋サイトモノマーを加えた三元重合体のエラストマーであるか、又はエチルアクリレート、ブチルアクリレート及びこれらの組み合わせのいずれかのアルキルアクリレートを主成分とするエラストマーである。

【0028】本発明におけるEVAとは、エチレンと酢酸ビニルを共重合したものである。難燃性と機械物性および柔軟性のバランスの点からみると、酢酸ビニル含量が15重量%より少ないと成形品の硬度が高くなりやすく、また30重量%より多いと機械物性が低下しやすい。したがって酢酸ビニル含量は15~30重量%が好ましい。

【0029】本発明の難燃性樹脂組成物における多孔性物質の含有量は0.25~10重量%が好ましく、特に0.5~5重量%が好ましい。前述の範囲にあれば難燃性、機械物性に優れた難燃性樹脂組成物およびその成形品が得られる。

【0030】本発明の難燃性樹脂組成物における燐含有難燃剤の含有量は5~50重量%が好ましい。5重量%未満では難燃性が不充分であり、50重量%を超えると著しく機械物性を損なうおそれがある。難燃性と機械物性のバランスを考えると、10~40重量%が特に好ましい。

【0031】本発明の難燃性樹脂組成物における難燃助剤の含有量は、燐含有難燃剤の含有量との関係によって決まる。好ましい燐含有難燃剤/難燃助剤の重量比率は1~7、特に好ましくは2~4の範囲で変えることができる。

【0032】本発明の難燃性樹脂組成物は、上記の多孔性物質と燐含有難燃剤と難燃助剤と熱可塑性樹脂とを二本ロール、バンバリーミキサー、ニーダー、二軸混練機等で熔融混練することにより容易に製造できる。

【0033】また、上記成分以外に通常合成樹脂に使用されている各種の添加剤、例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、熱劣化安定剤、着色用各種染料、架橋剤、架橋助剤、発泡剤、滑剤、充填剤などを含有させることができる。

【0034】難燃性樹脂組成物がコンパウンドの場合は

そのまま、マスターバッチの場合は適宜熱可塑性樹脂で希釈することにより所望の難燃剤濃度とし、押出機、射出成形機などを用いて成形加工を行い、成形品とされる。希釈する熱可塑性樹脂は、難燃性樹脂組成物の製造に用いられた熱可塑性樹脂と相溶性のあるものであればよく、同一のものでよい。

【0035】成形品としては難燃性を要求されるプラスチック素材に利用することができ、また、必要に応じて化学架橋、電子線架橋等により成形品を2次加工して用いることができる。例えば電線、自動車内装材、建材用フィルム、電気部品、雑貨などが挙げられるがこれらの用途に限定されるものではない。

【0036】

〔実施例〕以下、実施例および比較例を用いて、本発明を説明する。尚、%とは重量%を示す。下記の成分を用いて組成物を調整した。

<A. 樹脂>

(A1) 低密度ポリエチレン: MFR=7.2g/10min (ASTM-D1238), 密度0.917g/cm³ (ASTM-D1505)

(A2) エチレン-酢酸ビニル 共重合体: 酢酸ビニルの含有量25重量%, MFR=2g/10min (JIS K6730)

(A3) 直鎖状低密度ポリエチレン (エチレン-1-ヘキセン共重合体): MFR=2.1g/10min (ASTM-D1238), 密度0.930g/cm³ (ASTM-D1505)

(A4) エチレン-アクリル酸エチル 共重合体: アクリル酸エチルの含有量18重量%, MFR=6g/10min (JIS K6730)

(A5) ランダムポリプロピレン: エチレンの含有量4モル%, MFR=7.1g/10min (ASTM-D1238, 230℃)

(A6) エチレン-アクリレート共重合体 (メチルアクリレート含量59%) (ムーニー粘度100℃, 22)

<B. 燐含有難燃剤>

(B1) ポリ燐酸アンモニウム: 燐成分31.5重量%, 窒素成分14.5重量%, 一般式 (NH₄PO₃)_n (但し、n>1000で表される)

<C. 難燃助剤>

(C1) モノベンタエリスリトール: 融点260℃, モノ体99重量%以上

【0037】<D. 多孔性物質>多孔性物質の細孔容積および比表面積は窒素BET法にて測定した。

(D1) 二酸化珪素を約99.7%以上含有する結晶構造をもたない湿式法合成シリカで、平均粒径1~6μm、比表面積60~700m²/gで、細孔容積を0.18~1.80ml/gに調整したものを実施例1~4、6~9、11~17に使用し、比表面積40m²/g、細孔容積を0.07ml/gに調整したものを比較

例4. 8に使用した。

(D2) 四塩化珪素を気相中で燃焼加水分解して得た火焔法合成シリカで、比表面積 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積をもたないほとんど0に近い球状のものを比較例2. 6に使用した。

(D3) 非結晶性アルミノシリケート(成分が $\text{SiO}_2 = 48\text{ 重量}\%$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 = 42\text{ 重量}\%$ 、 $\text{Na}_2\text{O} = 6\text{ 重量}\%$ 、その他4重量%)であり、比表面積 $35\text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積を 0.06 ml/g に調整したものを比較例3. 6に使用し、細孔容積を 0.12 ml/g に調整したものを実施例5. 10に使用した。

上記成分を表1～3に記載の配合量(重量%)で混合し、 $140\sim 200^\circ\text{C}$ に設定した二本ロールで5分間溶*

* 融混練して、難燃性樹脂組成物を得、これから 220°C の熱プレスにより板状試料を作成し、以下の評価をそれぞれ行った。

【0038】<酸素指数> JIS K-7201に従ってこの板状試料の酸素指数(OI)を測定した。

<難燃性> UL94規格の垂直燃焼テスト(サンプルの厚さ 3.2 mm)に準拠して評価した。

<機械物性> JIS K-6301に従って3号ダンベルにて打ち抜き、引張速度 200 mm/min にて引張り破壊強さ(MPa)および引張り破壊伸び(%)を測定した。

【0039】

【表1】

	実施例					比較例			
	1	2	3	4	5	1	2	3	4
A1	71	71	71	71	71	72	71	71	71
B1	20	20	20	20	20	20	20	20	20
C1	7	7	7	7	7	7	7	7	7
D1	1	1	1	1	1	0	1	1	1
D2									
D3									
細孔容積 (ml/g)	1.80	1.20	0.44	0.18	0.12	—	0	0.06	0.07
ステアリン酸マグネシウム	1	1	1	1	1	1	1	1	1
酸素指数	28.1	30.7	28.8	28.8	28.1	26.3	25.0	26.3	26.3
UL94	不合格	V2	V2	V2	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格

* 不合格: V0、V1、V2のいずれにも合格しないことを意味する。

【0040】

※ ※ 【表2】

	実施例					比較例			
	6	7	8	9	10	5	6	7	8
A2	71	71	71	71	71	72	71	71	71
B1	20	20	20	20	20	20	20	20	20
C1	7	7	7	7	7	7	7	7	7
D1	1	1	1	1	1	0	1	1	1
D2									
D3									
細孔容積 (ml/g)	1.80	1.20	0.44	0.18	0.12	—	0	0.06	0.07
ステアリン酸マグネシウム	1	1	1	1	1	1	1	1	1
酸素指数	28.4	30.7	28.8	28.4	28.4	28.1	26.3	26.3	27.2
UL94	V0	V0	V0	V0	V0	V2	不合格	不合格	不合格
引張破壊強度 (MPa)	11.6	12.3	12.6	12.1	11.1	10.8	9.5	9.7	9.7
引張破壊伸び (%)	610	613	600	613	600	592	592	600	592

* 不合格: V0、V1、V2のいずれにも合格しないことを意味する。

【0041】

40 【表3】

	実施例							比較例		
	11	12	13	14	15	16	17	9	10	11
A2	57	69	78.5	57	71	71	71	78	72	72
A3										
A4										
A5										
A6										
B1	30	20	15	30	20	20	20	15	20	20
C1	10	7	5	10	7	7	7	5	7	7
D1	2	3	0.5	2	1	1	1	0	0	0
細孔容積 (ml/g)	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	—	—	—
ステアリン酸マグネシウム	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
融点 (℃)	32.5	29.4	29.1	31.1	28.1	35.5	28.8	25.0	27.2	28.5
UL94	V0	V0	V2	V0	V2	V2	V2	不評価	不評価	V2

※不評価：V0、V1、V2のいずれにも合格しないことを意味する。

【0042】

【発明の効果】本発明のハロゲン元素を含有しない難燃性樹脂組成物は、優れた難燃性と機械物性を有する。 *

*め、電線、自動車内装材、建材用フィルム、電気部品などの成形品として極めて有効である。

【手続補正書】

【提出日】平成12年6月26日(2000.6.26)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

【補正内容】

【0036】

【実施例】以下、実施例および比較例を用いて、本発明を説明する。尚、%とは重量%を示す。下記の成分を用いて組成物を調整した。

<A. 樹脂>

(A1) 低密度ポリエチレン：MFR=7.2g/10min (ASTM-D1238), 密度0.917g/cm³ (ASTM-D1505)

(A2) エチレン-酢酸ビニル 共重合体：酢酸ビニルの含有量25重量%, MFR=2g/10min (JIS K6730)

(A3) 直鎖状低密度ポリエチレン (エチレン-1-ヘキセン共重合体)

※キセン共重合体)：MFR=2.1g/10min (ASTM-D1238), 密度0.930g/cm³ (ASTM-D1505)

(A4) エチレン-アクリル酸エチル 共重合体：アクリル酸エチルの含有量18重量%, MFR=6g/10min (JIS K6730)

(A5) ランダムポリプロピレン：エチレンの含有量4モル%, MFR=7.1g/10min (ASTM-D1238, 230℃)

(A6) エチレン-メチルアクリレート共重合体 (メチルアクリレート含量59%) (ムーニー粘度100℃, 22)

<B. 燐含有難燃剤>

(B1) ポリ燐酸アンモニウム：燐成分31.5重量%, 窒素成分14.5重量%, 一般式 (NH₄PO₃)_n (但し、n>1000で表される)

<C. 難燃助剤>

(C1) モノベンタエリスリトール：融点260℃、モノ体99重量%以上

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

C08K 7/24

C08L 23/04

識別記号

F I

C08K 7/24

C08L 23/04

ターマコード (参考)

(7)

特開2001-348489

F ターム(参考) 4F071 AA02 AA15 AB18 AB26 AB28
AC05 AC15 AD03 AF47 AH03
AH10 AH12 BA01 BB05 BB06
BC01 BC07
4J002 AA011 BB031 BB061 BB071
DA057 DE136 DE146 DH037
DH057 DJ006 DJ016 DJ036
DJ046 DJ056 DL006 EC058
EW067 FA046 FA086 FA096
FD016 FD137 FD138

This Page Blank (uspto)